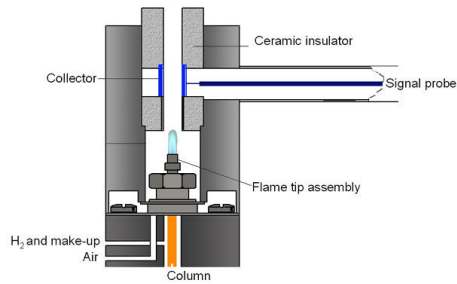


検出器の基礎

ありがちな不具合など



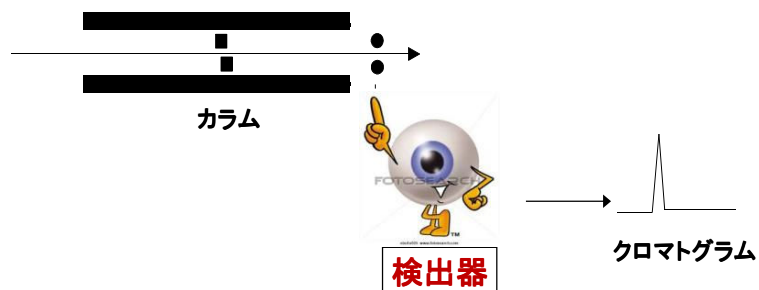
FIDの模式図例

アジレントテクノロジー株式会社
ホームページより引用

西川計測株式会社
山上 仰

検出器

検出器により、カラムから溶出してくる化学種の存在とその量を認識できる
装置(CPU)に化学種を検知させるためには……
その化学量を電気量(電流、電圧、周波数など)に変換する必要がある



主な検出器

FID	有機物(CH構造を有するもの)	最も一般的。汎用性が高い
TCD	化学種全般	FIDよりも汎用性は高い
ECD	電子親和性の高い化合物全般	高感度
TID(NPD)	窒素/リンを有する化合物	高選択性、高感度
FPD	硫黄/リン/スズを有する化合物	高選択性、高感度
MS	化学種全般	定性と定量
SCD	硫黄を有する化合物	高選択性、高感度、直線性
NCD	窒素を有する化合物	高選択性
PDHID	化学種全般	高感度、汎用的
ICP-MS	化学種全般(特に金属化合物)	高感度
AED	化学種全般	元素別に識別

上記以外にも多くの種類の検出器が使用されています。
SCD以下の選択は、たぶんに独断と偏見に依存している部分もあります。
この点ご容赦願います。

ここでは……

比較的普及している検出器として

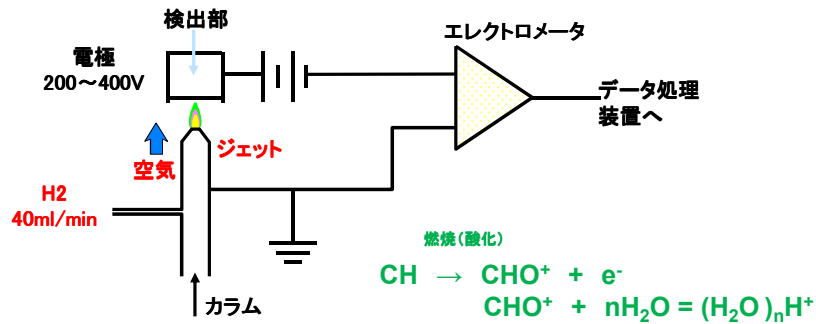
FID(破壊型)
ECD(非破壊型)
MS(四重極型)

不具合の要因として

故障は除いて
設定または操作上の問題
劣化・汚染

についてお話しします

FID(水素炎イオン化検出器)



水素炎中でCH結合を有する化合物の一部(1ppm程度)が上記の反応。
電極(コレクタ)の電圧により電流として検出(増幅が必要)。
水素、空気、メークアップガス(ヘリウム、窒素)を使用

FIDの不具合

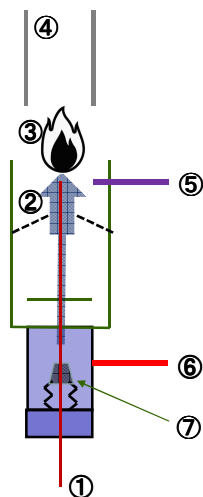
ピークが出ない

ジェットの詰まり

カラムの締めすぎによりグラファイトフェラルの一部が崩れてジェット差込口に入り込む

ピークが貧弱(テーリング/小さい/出ない)

カラムがジェット先端に達していない

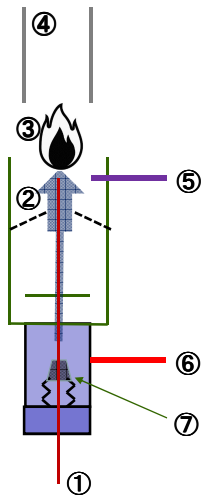


- ①: カラム
- ②: ジェット
- ③: 水素炎
- ④: コレクター(電極)
- ⑤: 空気
- ⑥: 水素およびメークアップガス
- ⑦: カラム取り付け用フェラル

参考: Wikipedia 水素炎イオン化検出器

FIDの不具合

火がつかない



水素流量不足

- ・元圧が低い
- ・配管のリーク
- ・ジェット詰まり/ゆるみ

水素/空気純度不足

- ・トラップの問題
- ・ガス発生装置不調

ガス流量不適切

- ・水素/空気
- ・キャリアガス/メークアップガスが多過ぎる
(消えやすい原因のことも……)

イグナイタ不調

参考: Wikipedia 水素炎イオン化検出器

FIDの不具合

ベースラインの変動

空気用コンプレッサーの圧力変動
(水排除が不十分だと助長される)

水素元圧が不十分

ベースラインが高い

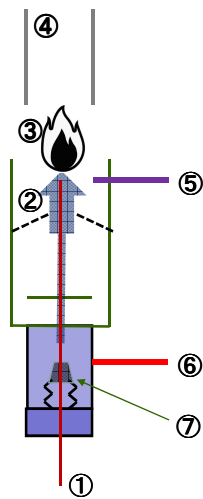
水素/空気純度不足

- ・配管/トラップの問題
- ・ガス発生装置不調

FIDそのものの汚染

参考: Wikipedia 水素炎イオン化検出器

FIDの不具合



スパイクノイズ

ジェット内異物

(主としてグラファイトフェラル破片)

空気汚染

FIDそのものの汚染

- ・コレクター部
- ・ジェット

未点火時のシグナル

コレクター部の汚染

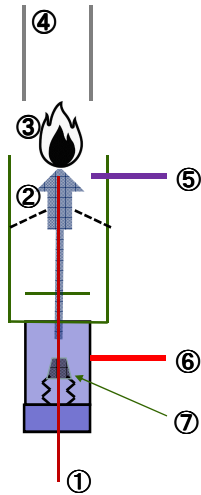
参考: Wikipedia 水素炎イオン化検出器

FIDの不具合

現象 \ 要因	J	C	H	A	D
ピークが出ない	○				
貧弱なピーク		○			
点火しない	○		○	○	
ベースライン変動			○	○	
ベースライン高い			○	○	○
スパイク	○			○	○

J: ジェット周り、C: カラム取り付け、H: 水素、A: 空気、D: FID汚染

FIDは堅牢？



汚染しにくい

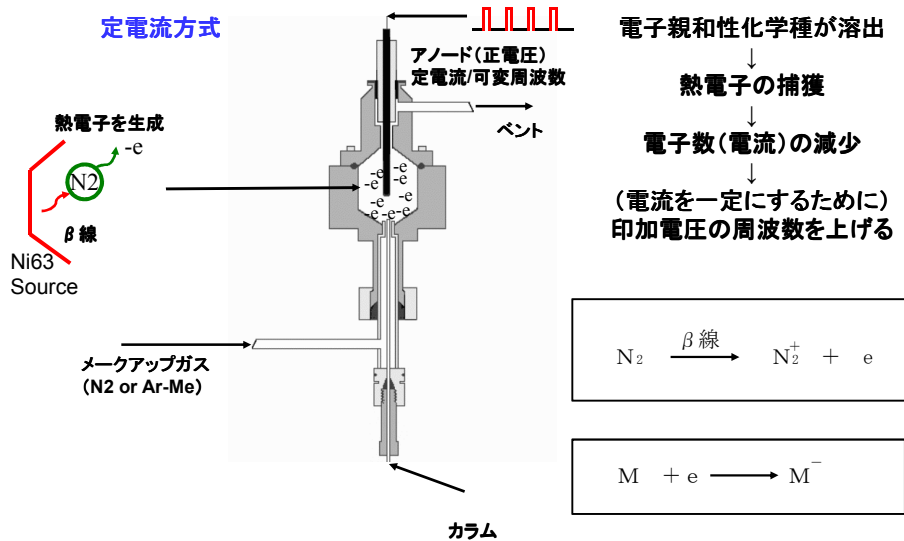
- ・気化した成分のみ到達
- ・(通常)オープン最終温度よりも高めで使用
- ・破壊型検出器(有機物は燃える)

ただし……

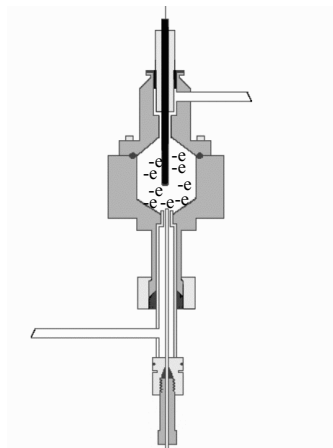
- ・未点火のままオープン温度を上げると汚染の可能性はある
- ・塩素系溶媒の高頻度での使用には要注意

参考: Wikipedia 水素炎イオン化検出器

ECD(電子捕獲検出器)



ECDの不具合



バックグラウンドが高い

セルの汚染

リーク

反転ピーク

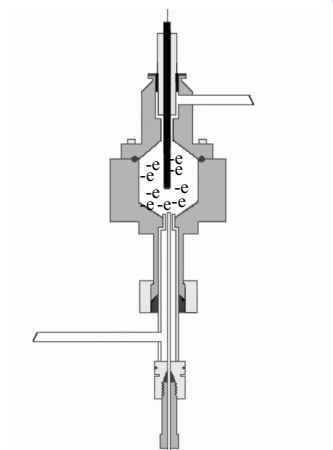
セルの汚染

ベースラインドリフト

リーク

ECDは汚染し易い？

以下の理由によりFIDよりは・・・



非破壊型

- ・試料の精製
- ・導入量
- ・使用温度

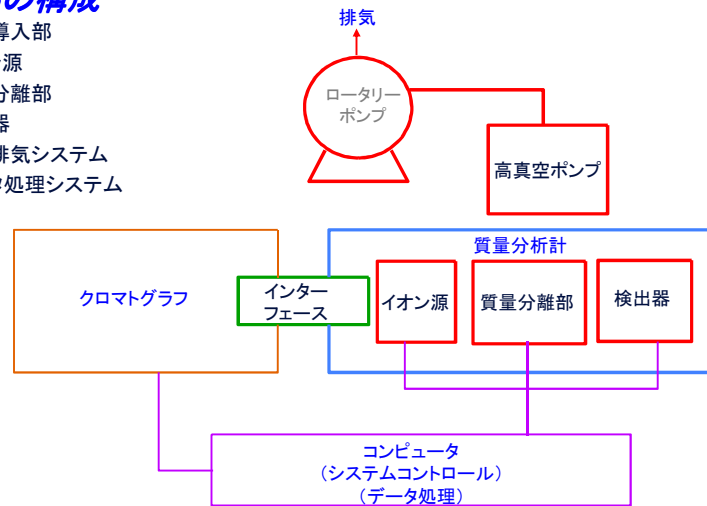
測定対象成分によっては、低温でより高い感度を示すものがある

- ・オープンの最終温度との兼ね合い
- ・必要に応じて空焼き
- ・バックフラッシュ？

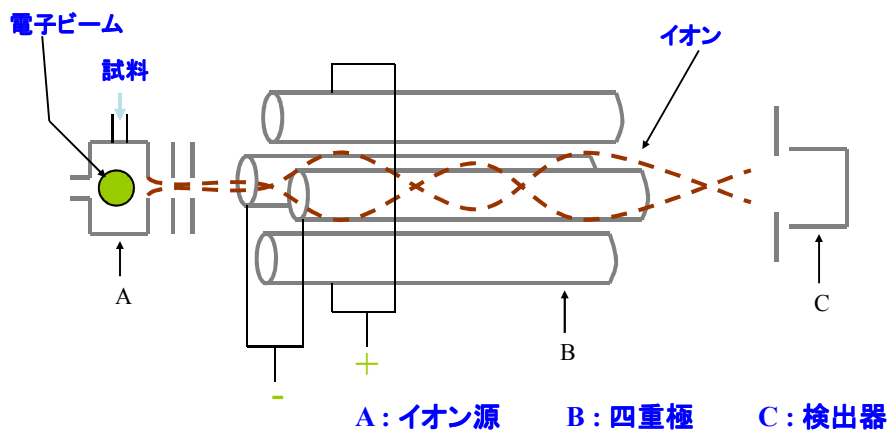
GC/MSのシステム構成

MS部の構成

- ・試料導入部
- ・イオン源
- ・質量分離部
- ・検出器
- ・真空排気システム
- ・データ処理システム

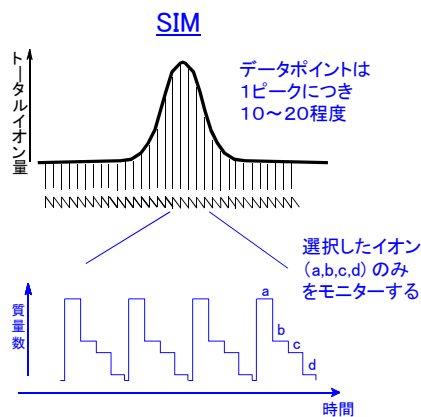
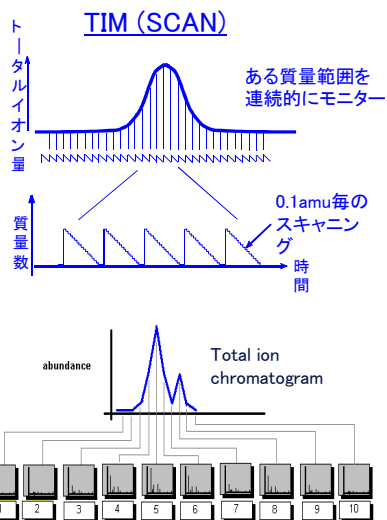


四重極MSの概要

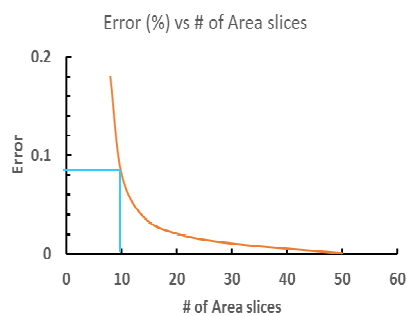
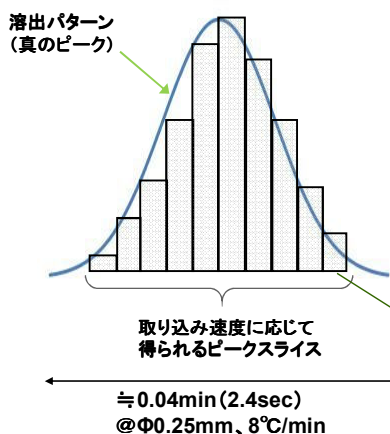


四重極にかけられた電圧に対応する質量 (m/z) を有するイオンが通過する
(ハード/ソフトは直接的に質量を識別している訳ではない)

四重極MSのデータ採取



取り込み速度の問題(定量)

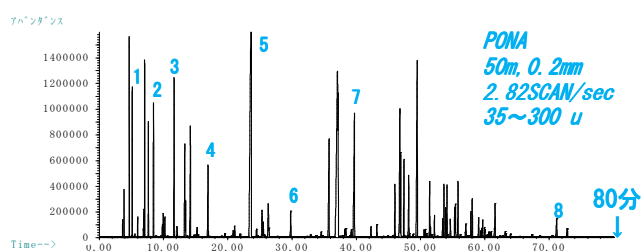


幅(時間)は取り込み速度。
前スライドの1 SCANもしくは
1 SIMサイクルに相当する

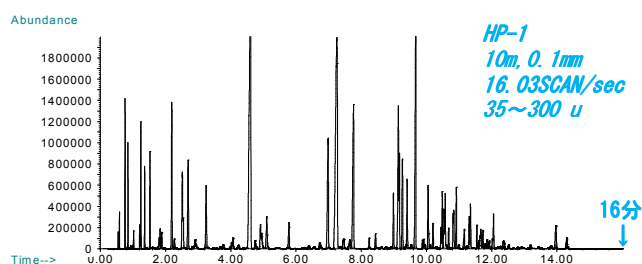
本来は測定対象成分のピーク幅から考える。
例えば、このモデルでは250msec以下(4cycle/sec以上)程度が望ましい。
実際はもう少し遅くても支障が無い場合が多い。
SCAN範囲あるいはSIMモニターイオン数との兼ね合いにもよる。

図:MSDユーザートレーニングテキスト(横河アナリティカルシステムズ株式会社)を参考に復元

取り込み速度の問題

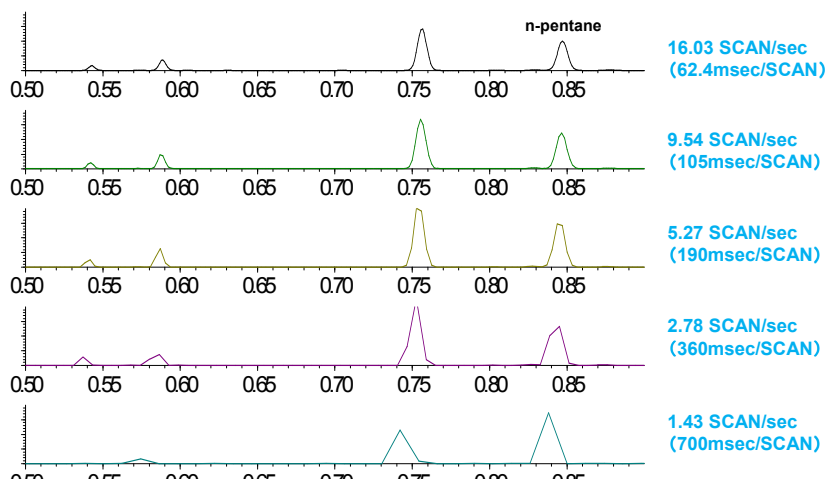


- 1:n-Pentane
- 2:n-Hexane
- 3:Benzene
- 4:n-Heptane
- 5:Toluene
- 6:n-Octane
- 7:o-Xylene
- 8:2-Methylnaphthalene



5倍速

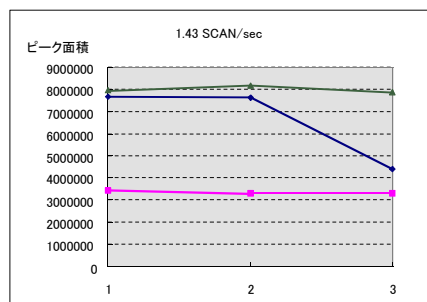
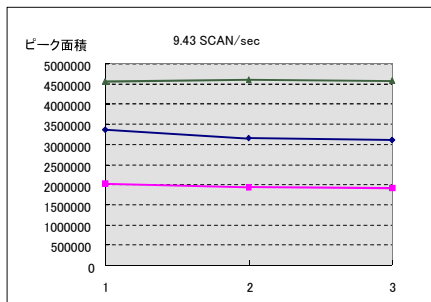
取り込み速度の問題



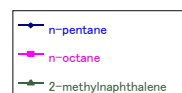
ピーク幅は約0.015min(900msec)

→ 定量には90msec程度(10SCAN/sec前後)の取り込み速度が望ましい

取り込み速度の問題



- 1.43SCAN/secでは9.43SCAN/secに比べて一般的にピーク面積が大きい
- もっとも溶出の速いピーク(n-pentane)でばらつきが認められる



おわりに

検出器のメカニズムや構造を知ること、
その検出器の特性あるいは弱点が見える



不具合の回避あるいは
不具合箇所の特定が容易になる

はずです...

ご清聴ありがとうございました